

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/021451 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 31/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/002787**

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. August 2003 (21.08.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 40 056.3 30. August 2002 (30.08.2002) **DE**

Christian [DE/DE]; Rätebuckweg 18a, 79104 Freiburg (DE). **GRAF, Wolfgang** [DE/DE]; Bergstr. 15, 79427 Eschbach (DE). **GEORG, Andreas** [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 37, 79104 Freiburg (DE). **GOMBERT, Andreas** [DE/DE]; Heinrich-Mann-Str. 5, 79100 Freiburg (DE).

(74) **Anwalt: GAGEL, Roland**; Landsberger Str. 480a, 81241 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaat (national):** US.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHLEMMER,**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** HIGH-TEMPERATURE STABLE METAL EMITTER AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung:** HOCHTEMPERATURSTABILER METALLEMITTER SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a metal emitter consisting of a metallic base body (1) and of a metallic surface structure (2) having spaces (2a) situated in a periodic arrangement. When heated, said metal emitter emits radiation with an intensity distribution, which is influenced by the surface structure (2), over a wavelength range. The invention also relates to a method for producing this metal emitter. The metal emitter is characterized in that a coating made of a temperature-stable material is applied to the base body (1) inside the spaces (2a) of the metallic surface structure (2) and/or between the surface structure (2) and the metallic base body (1). At a temperature of 900 °C or 1000 °C or higher, this material has a vaporization rate of less than 50 nm per year. The inventive metal emitter has high long-time stability.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Metallemitter aus einem metallischen Grundkörper (1) und einer metallischen-Oberflächenstruktur (2) mit Zwischenräumen (2a) in periodischer Anordnung, der bei einer Aufheizung Strahlung mit einer durch die Oberflächenstruktur (2) beeinflussten Intensitätsverteilung über einen Wellenlängenbereich emittiert, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der Metallemitter zeichnet sich dadurch aus, dass in den Zwischenräumen (2a) der metallischen Oberflächenstruktur (2) und/oder zwischen der Oberflächenstruktur (2) und dem metallischen Grundkörper (1) eine Beschichtung aus einem temperaturstabilen Material auf dem Grundkörper (1) aufgebracht ist, das bei einer Temperatur von 900°C bzw. von 1000°C oder darüber eine Abdampftrate von weniger als 50 nm pro Jahr aufweist. Der vorgeschlagene Metallemitter weist eine hohe Langzeitstabilität auf.

WO 2004/021451 A2

Hochtemperaturstabiler Metallemitter sowie Verfahren
zur Herstellung

5

Technisches Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Metallemitter aus einem metallischen Grundkörper und einer metallischen Oberflächenstruktur mit Zwischenräumen in periodischer Anordnung, der bei einer Aufheizung Strahlung mit einer durch die Oberflächenstruktur beeinflussten Intensitätsverteilung über einen Wellenlängenbereich emittiert, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Metallemitters.

15

Metallemitter dienen der Erzeugung elektromagnetischer Strahlung, vorzugsweise im sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Die Strahlungsemission wird durch die Aufheizung des Metallemitters auf Temperaturen im Bereich um und oberhalb von 1000° C hervorgerufen. Derartige Metallemitter, die auch als heiße Strahler bezeichnet werden, finden vor allem in der Thermophotovoltaik (TPV) Anwendung. Ein weiteres Anwendungsgebiet liegt auf dem Gebiet der Gassensorik, auf dem die Metallemitter herkömmliche Infrarot-Emitter bzw. -filter ersetzen können.

In der Thermophotovoltaik wird thermische Strahlung vorzugsweise im infraroten Spektralbereich erzeugt und in einer Photovoltaikzelle in elektrische Energie umgewandelt. Der Metallemitter wird dabei mit einer Wärmequelle, beispielsweise einem Propangasbrenner, aufgeheizt, um eine Emission thermischer

- 2 -

Strahlung zu erreichen. Der Wirkungsgrad der Energiekonversion in der Thermophotovoltaik wurde in den letzten Jahren durch die Entwicklung von Photovoltaikzellen mit niedrigerer Bandlücke deutlich erhöht. Ein
5 ausreichend hoher Wirkungsgrad ist jedoch nur möglich, wenn der Metallemitter selektiv strahlt, so dass das Emissionsspektrum an die charakteristische Bandkante des Halbleitermaterials der Photovoltaikzelle angepasst ist.

10

Stand der Technik

Die DE 43 06 240 A1 beschreibt einen Metallemitter mit einer metallischen Oberflächenstruktur mit Zwischenräumen in periodischer Anordnung, die auf einem
15 Grundkörper aus einem nichtmetallischen Material aufgebracht ist. Die metallische Oberflächenstruktur ist hierbei beispielsweise als gitterförmiger Heizmäander ausgestaltet. Weiterhin wird vorgeschlagen, die Oberfläche des Heizmäanders mit einem Material zu
20 beschichten, das die Schwarzkörperstrahlung des Mäanders verbessert.

Aus der DE 198 45 423 A1 ist ein Metallemitter aus einem metallischen Grundkörper und einer metallischen
25 Oberflächenstruktur mit Zwischenräumen in periodischer Anordnung bekannt, der bei einer Aufheizung Strahlung mit einer durch die Oberflächenstruktur beeinflussten Intensitätsverteilung über einen Wellenlängenbereich emittiert. Durch die mikrostrukturierte Oberfläche
30 dieses Metallemitters lässt sich das Emissionsspektrum bei vorgegebener Temperatur beeinflussen, so dass sich durch geeignete Wahl der Oberflächenstruktur eine Anpassung an die Empfindlichkeit einer in der Thermo-

photovoltaik eingesetzten Photovoltaikzelle erreichen lässt. Das Prinzip der Beeinflussung des Emissionsspektrums durch eine Mikrostrukturierung der Oberfläche basiert auf der Anregung von Resonanzen (Plasmonen) an
5 der Metalloberfläche oder auf der Entspiegelung durch ein durch die Oberflächenstruktur gebildetes Oberflächen-
flächengitter mit vergleichsweise kleiner Periode. Die Herstellung einer derartigen mikrostrukturierten Oberflächenstruktur kann mittels geeigneter photolitho-
10 grafischer Verfahren, wie beispielsweise Kontaktbelichtungsverfahren, Interferenzlithografie oder LIGA-Verfahren, und anschließend Plasmaätzen erfolgen. Das Resultat ist ein periodisches Oberflächenrelief in einer oder zwei Dimensionen, das die Gestalt
15 von Lamellen bzw. einem Vertiefungsmuster besitzt. Die Periode bewegt sich hierbei zwischen 0,1 und 10 μm . Durch geeignete Wahl der Form, Tiefe und Periode der Oberflächenstruktur lässt sich das Emissionsspektrum des Metallemitters gezielt beeinflussen.

20

Für den Einsatz eines derartigen bekannten selektiven Metallemitters in einem TPV-Generator oder einem Sensoriksystem, muss der Metallemitter bei hoher Temperatur betrieben werden, um eine ausreichende
25 Leistungsdichte zu erzeugen. Typische Werte liegen im Bereich von 1000 bis 2000° C in der Thermophotovoltaik und um 900° C in der Gassensorik. Diese hohen Temperaturen führen jedoch zu einer relativ schnellen Zerstörung der Oberflächenmikrostruktur der Metallemitter,
30 so dass die beabsichtigte Beeinflussung des Emissionsspektrums schnell an Wirkung verliert. Untersuchungen haben gezeigt, dass selbst die Oberflächenstruktur von Metallemittern aus hochschmelzenden Metallen wie

- 4 -

Wolfram bei Temperaturen oberhalb von 1000°C bereits nach wenigen Stunden derart verändert sind, dass die gewünschte Beeinflussung des Emissionsspektrums nicht mehr auftritt. Die Lebensdauer dieser selektiven
5 Metallemitter ist daher stark begrenzt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Hochtemperatur-stabilen selektiven Metallemitter sowie
10 ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Emitters anzugeben, der im Einsatz eine hohe Langzeitstabilität aufweist.

Darstellung der Erfindung

15 Die Aufgabe wird mit dem Metallemitter sowie dem Verfahren gemäß den Patentansprüchen 1 bzw. 13 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Metallemitters sowie des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche oder lassen sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den
20 Ausführungsbeispielen entnehmen.

Der vorliegende selektive Metallemitter besteht aus einem metallischen Grundkörper und einer metallischen Oberflächenstruktur mit Zwischenräumen in
25 periodischer Anordnung. Als Grundkörper wird hierbei auch eine metallische Schicht auf einem Träger angesehen, die eine Schichtdicke von einem Vielfachen der Strukturperiode der Oberflächenstruktur aufweist. Die Oberflächenstruktur ist derart ausgebildet, dass
30 bei einer Aufheizung des Metallemitters Strahlung mit einer durch die Oberflächenstruktur beeinflussten Intensitätsverteilung über einen Wellenlängenbereich emittiert wird, d.h. dass das Emissionsspektrum des

- 5 -

Metallemitter durch die Oberflächenstruktur beeinflusst wird. Die Oberflächenstruktur muss hierbei eine geeignete Periodizität in einer, zwei oder drei Dimensionen sowie eine geeignete Strukturtiefe

5 aufweisen, wie dies bereits in der genannten DE 198 45 423 A1 näher beschrieben ist. Der vorliegende Metallemitter zeichnet sich dadurch aus, dass in den Zwischenräumen der metallischen Oberflächenstruktur und/oder zwischen der Oberflächenstruktur und dem

10 metallischen Grundkörper eine Beschichtung aus einem temperaturstabilen Material auf den Grundkörper aufgebracht ist, das bei einer Temperatur von 900°C (für Anwendungen in der Gassensorik), vorzugsweise bei einer Temperatur von 1000° C oder darüber (für

15 Anwendungen in der TPV), eine Abdampftrate von weniger als 50 nm pro Jahr unter Betriebsbedingungen, d.h. im Vakuum, unter Schutzgasatmosphäre oder an Luft, aufweist. Die Oberflächenstruktur kann hierbei direkt mit dem metallischen Grundkörper verbunden sein,

20 beispielsweise durch eine geeignete Oberflächenstrukturierung dieses Grundkörpers, oder durch die erfindungsgemäße Beschichtung von diesem Grundkörper getrennt sein. In diesem Falle besteht die Oberflächenstruktur aus einer strukturierten metallischen Schicht

25 oder Schichtfolge auf der Hochtemperatur-stabilen Beschichtung. Die Strukturtiefe und/oder Periode der Oberflächenstruktur liegt hierbei vorzugsweise im Bereich zwischen 0,1 und 10 μm , um die gewünschten Effekte herbeizuführen.

30

Bei der Ausgestaltung des vorliegenden Metallemitters wurde erkannt, dass die verminderte Langzeitstabilität der bekannten selektiven Metallemitter des

- 6 -

Standes der Technik in erster Linie auf das Phänomen der Diffusion an deren Oberfläche bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Die thermische Beweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur schnell zu und erreicht
5 für Oberflächendiffusion bereits bei einem Bruchteil der Schmelztemperatur endliche Diffusionsraten, die relativ schnell zur Zerstörung der Mikrostrukturen an der Oberfläche führen können. Dies betrifft besonders die Oberflächenstruktur der hier eingesetzten Metall-
10 emitter, bei der die Strukturparameter wie Gitterperiode, Strukturtiefe, Füllfaktoren, Profilbeschaffenheit usw. sehr genau aufeinander abgestimmt sein müssen, um die gewünschte Selektivität der thermischen Emission zu erreichen. Weiterhin kann in der Ober-
15 flächenstruktur eine interne Gefügeumwandlung und Rekristallisation auftreten, die ebenfalls zur Störung der Struktur führt.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die strukturierte Metalloberfläche mit einer zusätzlichen
20 Schicht aus einem temperaturstabilen Material versehen, das bei einer Temperatur von 900°C, vorzugsweise von 1000° C oder darüber, eine Abdampftrate von < 50 nm pro Jahr aufweist. Durch diese zusätzliche Beschichtung in
25 den Zwischenräumen bzw. zwischen dem Grundkörper und der Oberflächenstruktur wird die thermische Beweglichkeit der Metallatome in der Oberflächenstruktur drastisch herabgesetzt. Durch die Verlangsamung der thermisch bedingten Oberflächenumordnung bei hohen
30 Temperaturen wird die Stabilität der Oberflächenstruktur deutlich erhöht. Diese als diffusionshemmende Schicht wirkende Beschichtung, die vorzugsweise eine Schichtdicke von 20 bis 300 nm aufweist, führt daher zu

einer deutlichen Erhöhung der Langzeitstabilität des Metallemitters. In gleicher Weise wird durch die Beschichtung die interne Gefügewandlung und Rekristallisation gehemmt und somit ebenfalls die Langzeitstabilität erhöht. Die Beschichtung dient somit zur Formstabilisierung der Oberflächenmikrostruktur im Betriebszustand des Metallemitters und besteht bevorzugt aus einem Material, das bei Betriebstemperatur formstabiler ist als die Oberflächenmikrostruktur. Eine möglicherweise auftretende Veränderung der optischen Eigenschaften des Metallemitters durch die aufgebraachte temperaturstabile Beschichtung kann bei der Dimensionierung der Oberflächenstruktur des Metallemitters bereits berücksichtigt werden.

15

Die metallische Oberflächenstruktur des Metallemitters kann bei der vorliegenden Erfindung eine Vielzahl von möglichen Gestaltungsformen aufweisen. Grundsätzlich stellt diese Oberflächenstruktur eine periodische Mikrostruktur in Form einer Anordnung von Lamellen, Zylindern oder ähnlichen erhabenen Strukturelementen auf einer ebenen oder annähernd ebenen Fläche dar. Bei thermischer Anregung bilden sich dort Resonanzen aus, sogenannte Plasmon-Resonanzen, aufgrund derer bestimmte Photonen bevorzugt emittiert werden. Die Oberflächenstruktur, im Folgenden aufgrund der periodischen Ausgestaltung auch als Oberflächengitter bezeichnet, kann direkt mit dem Grundkörper verbunden oder über der erfindungsgemäßen Beschichtung aufgebracht sein, so dass sie nicht mit dem Grundkörper in Kontakt ist. Grundkörper und Oberflächenstruktur können dabei aus dem gleichen oder auch aus unterschiedlichen Materialien gebildet sein.

30

Bei einer Ausgestaltung des vorliegenden Metall-
emitters ist die Oberflächenstruktur in direktem
Kontakt mit dem Grundkörper. In diesem Falle werden die
5 Zwischenräume durch Vertiefungen zwischen einer Viel-
zahl von Erhebungen an der Oberfläche des Metall-
emitters gebildet. Die zusätzliche Beschichtung aus dem
temperaturstabilen Material kann dabei lediglich am
Boden der Vertiefungen ausgebildet sein oder die
10 Vertiefungen auch vollständig oder nahezu vollständig
ausfüllen. In Kombination mit beiden Alternativen kann
die Beschichtung auch auf den Erhebungen aufgebracht
sein, wobei dann entweder eine zusammenhängende Be-
schichtung der gesamten Oberfläche des Metallemitters
15 oder eine nicht zusammenhängende Beschichtung nur auf
den Erhebungen und innerhalb der Vertiefungen vorliegt.
Sämtliche Kombinationen weisen den Vorteil einer
Diffusionshemmung der metallischen Oberflächenstruktur
auf, so dass sich die Langzeitstabilität eines der-
20 artigen Metallemitters gegenüber den bekannten mikro-
strukturierten Metallemittern des Standes der Technik
deutlich erhöht.

In einer weiteren Ausgestaltung ist die Ober-
25 flächenstruktur als eine separate mikrostrukturierte
Schicht oder Schichtfolge ausgebildet, wobei zwischen
dieser Schicht und dem metallischen Grundkörper die
Beschichtung aus dem Hochtemperatur-stabilen Material
aufgebracht ist. Die Oberfläche der mikrostrukturierten
30 Schicht kann dabei frei liegen oder ebenfalls mit der
temperaturstabilen Beschichtung versehen sein, so dass
sie vollständig von dieser Beschichtung umgeben ist.

Der letztere Fall stellt eine besonders stabile Ausbildung eines derartigen Metallemitters dar.

Als Materialien für die diffusionshemmende Schicht
5 kommen sämtliche Dielektrika und Halbleitermaterialien
in Frage, die sich durch die angegebene geringe Ab-
dampftrate bei hohen Temperaturen auszeichnen. Beispiele
für derartige Beschichtungsmaterialien sind Metall-
oxide, wie beispielsweise CeO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , Kohlenstoff,
10 viele Carbide, wie beispielsweise HfC , sowie Boride,
wie beispielsweise BC oder HfB .

Bei dem vorliegenden Verfahren zur Herstellung des
Metallemitters wird ein metallischer Grundkörper mit
15 einer metallischen Oberflächenstruktur versehen, die in
periodischer Anordnung Zwischenräume aufweist, so dass
bei einer Aufheizung des Metallemitters emittierte
Strahlung eine durch die Oberflächenstruktur beein-
flusste Intensitätsverteilung über einen Wellenlängen-
20 bereich aufweist. In den Zwischenräumen der metal-
lischen Oberflächenstruktur und/oder zwischen der
Oberflächenstruktur und dem metallischen Grundkörper
wird eine Beschichtung aus dem temperaturstabilen
Material auf den Grundkörper aufgebracht, das bei einer
25 Temperatur von 900°C , vorzugsweise von 1000°C oder
darüber, eine Abdampftrate von weniger als 50 nm pro
Jahr aufweist. Die Erzeugung der metallischen
Oberflächenstruktur kann dabei durch direkte Struk-
turierung der Oberfläche des metallischen Grundkörpers
30 erfolgen, so dass die bereits erwähnte Struktur aus
Erhebungen und Vertiefungen entsteht, bei der die
Zwischenräume durch die Vertiefungen gebildet sind. Die
Oberflächenstruktur kann auch erst nach dem Aufbringen

der temperaturstabilen Beschichtung auf dem Grundkörper auf diese Beschichtung aufgebracht und entsprechend strukturiert werden, so dass sie keinen direkten Kontakt zum metallischen Grundkörper aufweist. Grundstätzlich kann die Oberflächenstruktur auch in Form eines so genannten photonischen Kristalls ausgebildet sein.

Neben anderen strukturgebenden Verfahren, wie beispielsweise LIGA, Projektions- oder Kontaktbelichtungsverfahren, eignet sich zur Erzeugung der periodischen Strukturen bzw. Gitterstrukturen der Oberflächenstruktur insbesondere die Interferenzlithografie. Bei dieser relativ kostengünstigen Technik wird ein Photoresist mit dem Interferenzmuster zweier oder mehrerer sich überlagernder kohärenter Wellenfelder belichtet, wobei sowohl Linien- als auch Kreuzgitter als Mikrostruktur realisiert werden können. Die mit Hilfe eines derartigen photolithografischen Verfahrens nach der Belichtung und Entwicklung des Photoresists erhaltene Mikrostruktur bildet die Ausgangsposition für die weiteren Verfahrensschritte. Die Struktur wird durch einen geeigneten Ätzprozess, wie beispielsweise Plasmaätzen, in den metallischen Grundkörper übertragen, wobei die Photoresiststruktur oder eine weitere aus dieser gebildete Maske als Ätzmaske dienen kann. Selbstverständlich lässt sich die Erzeugung der Struktur auch anderweitig, beispielsweise durch galvanisches Aufbringen auf einen Metallmaster und anschließendes Abziehen der aufgetragenen Schicht in Form einer Folie oder durch andere Verfahren, wie beispielsweise CVD, realisieren.

- 11 -

Die Beschichtung mit der temperaturstabilen Schicht kann durch unterschiedliche Prozesse, wie beispielsweise Elektronenstrahlverdampfung, Sputtern, CVD oder durch Aufschleudern einer Emulsion erfolgen.

- 5 Eine Erhitzung des metallischen Grundkörpers während der Beschichtung ist dabei nicht erforderlich.

Der erfindungsgemäße Metallemitter lässt sich insbesondere in der Thermophotovoltaik einsetzen, in
10 der durch Realisierung sogenannter Low-Bandgap-Zellen die Möglichkeit einer effizienten Stromerzeugung besteht. Der bevorzugt emittierte Wellenlängenbereich kann in Abstimmung mit der gewählten Photovoltaikzelle beim vorliegenden Metallemitter weitgehend frei gewählt
15 werden. Er hängt primär von den Strukturparametern des Gitters bzw. der Oberflächenstruktur und von der Beschaffenheit und der Dicke der Beschichtung ab.

Auch für den Einsatz von Gassensoren bietet sich
20 der vorliegende Metallemitter an. Gassensoren zur Bestimmung der CO₂-Konzentration werden beispielsweise eingesetzt, um eine bedarfsgerechte Frischluftzufuhr bei beheizten Gebäuden zu ermöglichen. Auch im Bereich der Prozesskontrolle in der Getränkeindustrie, der
25 chemischen Industrie sowie in der Landwirtschaft werden CO₂-Konzentrationen überwacht. Eine derartige Überwachung kann beispielsweise aus Sicherheitsgründen notwendig sein. Durch das exakte Einhalten eines für den Prozess optimalen CO₂-Gehalts können manche
30 Prozesse außerdem wirtschaftlicher betrieben werden. Ein breiter Einsatz von CO₂-Sensoren kann bisher an den hohen Kosten der Sensoren scheitern, da preiswerte und geeignete IR-Strahlungsquellen, die bei der in der

- 12 -

Regel erforderlichen Wellenlänge von 4,3 μm emittieren, kaum erhältlich sind. Replizierte mikrostrukturierte Metallemitter gemäß der vorliegenden Erfindung stellen eine Möglichkeit dar, relativ kostengünstige, schmalbandige und stabile Emmitter für derartige CO₂-Sensoren zu realisieren.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Zeichnungen nochmals kurz erläutert. Hierbei zeigen:

- Fig. 1 ein Profil eines eindimensional strukturierten Metallemitters des Standes der Technik vor und nach einer längeren thermischen Behandlung;
- Fig. 2 ein Profil eines eindimensional strukturierten Metallemitters mit einer erfindungsgemäß aufgetragenen diffusionshemmenden Beschichtung;
- Fig. 3 schematisch mehrere Ausgestaltungsvarianten des vorliegenden Metallemitters in Querschnittsansicht;
- Fig. 4 beispielhafte Verfahrensschritte zur Herstellung des erfindungsgemäßen Metallemitters;
- Fig. 5 die Gestalt eines eindimensional strukturierten Metallemitters nach einer längeren Wärmebehandlung;

Fig. 6 die Struktur eines zweidimensional strukturierten Metallemitters vor und nach einer Wärmebehandlung; und

5

Fig. 7 ein Vergleich der Reflexionsspektren eines erfindungsgemäßen Metallemitters und einer planen Referenzprobe.

10

Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1 zeigt ein Beispiel eines eindimensional strukturierten Metallemitters im linken Teil der Figur, bei dem die Oberflächenstruktur 2 direkt mit dem metallischen Grundkörper 1 verbunden ist. Die metallische
15 Oberflächenstruktur 2 ist dabei in der Oberfläche des metallischen Grundkörpers 1 ausgebildet und besteht aus parallelen Stegen als Erhebungen 2b, zwischen denen Zwischenräume 2a Vertiefungen bilden. Durch eine
20 geeignete Wahl der Strukturtiefe und Periode dieser Oberflächenstruktur lässt sich das Emissionsspektrum des Metallemitters gezielt beeinflussen. Im dargestellten Beispiel ist eine Periode von etwa $1,4 \mu\text{m}$ für die Oberflächenstruktur gewählt. Das Bild repräsentiert
25 einen Metallemitter, wie er aus dem Stand der Technik bekannt ist.

Im Vergleich dazu ist im rechten Teil der Figur ein Bild des gleichen Metallemitters nach einer Glühzeit von 32 Stunden bei einer Temperatur von 1200°C im
30 Vakuum zu erkennen. Eine derartige Temperatur entspricht in etwa der Betriebstemperatur des Metallemitters. In der Figur ist die Zerstörung der Oberflächenstruktur deutlich zu erkennen. Das Profil

- 14 -

ist fast vollständig zerstört, so dass auch die gewünschte Beeinflussung des Emissionsspektrums nicht mehr auftritt.

5 Um die Langzeitstabilität eines derartigen Metall-
emitters zu erhöhen, wird beim Metallemitter der vor-
liegenden Erfindung eine diffusionshemmende
Beschichtung 3 zumindest in die Zwischenräume 2a der
Oberflächenstruktur 2 oder zwischen den metallischen
10 Grundkörper 1 und die Oberflächenstruktur 2 gebracht.
Fig. 2 zeigt ein Beispiel für eine derartige Ausge-
staltung, in der das Profil eines eindimensional
strukturierten Wolfram-Emitters mit einer 50 nm dicken
aufgedampften Hafniumdioxidschicht als temperatur-
15 stabile Beschichtung 3 dargestellt ist. Die Figur zeigt
lediglich einen Ausschnitt aus einer Vertiefung bzw.
einem Zwischenraum 2a zwischen zwei Erhebungen 2b der
Oberflächenstruktur 2. Sowohl die ebenen Areale als
auch die Flanken der Struktur sind in diesem Beispiel
20 von der dielektrischen Beschichtung 3 bedeckt. Die
Beschichtung kann hierbei ohne spezifische Anfor-
derungen an die Isotropie des Vorgangs erfolgen.
Wichtig für die Beschichtung ist, dass die periodische
Mikrostruktur danach zumindest auf den horizontal
25 verlaufenden Strukturarealen eine geschlossene
Bedeckung durch die Beschichtung 3 aufweist.

Fig. 3 zeigt unterschiedliche Ausgestaltungs-
varianten des vorliegenden Metallemitters. Die Teil-
30 abbildungen a bis c zeigen hierbei Ausgestaltungen, bei
denen die Oberflächenstruktur 2 direkt mit dem metal-
lischen Grundkörper 1 verbunden ist. Bei diesen
Ausgestaltungen kann die diffusionshemmende Beschich-

tung 3 beispielsweise nur in den Zwischenräumen 2a bzw. Vertiefungen ausgebildet sein. Bei dieser Ausgestaltung sind die Vertiefungen vorzugsweise nahezu vollständig mit der Beschichtung 3 aufgefüllt (Fig. 3b).

5

In einer anderen Variante, wie sie in Fig. 3a dargestellt ist, ist die Beschichtung 3 lediglich auf den horizontalen Strukturbereichen, d.h. auf den Erhebungen 2b und im Bodenbereich der Vertiefungen vorgesehen. Die Schicht ist hierbei dünner ausgestaltet als bei der Ausgestaltungsvariante der Fig. 3b.

10

In einer weiteren Ausgestaltung ist die gesamte Oberflächenstruktur mit der diffusionshemmenden Beschichtung 3 zusammenhängend überdeckt, wie dies durch die Fig. 3c veranschaulicht ist.

15

In einer anderen Ausgestaltung des vorliegenden Metallemitters ist die metallische Oberflächenstruktur 2 getrennt vom metallischen Grundkörper 1 ausgebildet. Diese Ausgestaltung ist durch die Fig. 3d und 3e angedeutet. Die metallische Oberflächenstruktur 2 wird hierbei durch eine gesonderte Schicht gebildet, die auf der diffusionshemmenden Beschichtung 3 aufgebracht oder in diese eingebettet ist (Fig. 3d). Bei der Herstellung eines derartigen Metallemitters wird daher zunächst die diffusionshemmende Beschichtung 3 auf den metallischen Grundkörper 1 und anschließend eine metallische Struktur auf die diffusionshemmende Beschichtung 3 aufgebracht, so dass die in Fig. 3d dargestellte Ausgestaltung erhalten wird.

20

25

30

Bei der Ausgestaltung der Fig. 3e wird die Oberflächenstruktur 2, die auch durch einen photonischen Kristall gebildet sein kann, völlig von der Beschichtung 3 umschlossen.

5

Fig. 4 zeigt beispielhaft verschiedene Verfahrensschritte zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Metallemitters. Zunächst wird auf einen metallischen Grundkörper 1 aus Wolfram eine Photoresistschicht 4
10 aufgebracht und mit einem Interferenz-Lithografie-Verfahren belichtet (Fig. 4a). Anschließend wird die Photoresistschicht 4 entwickelt, so dass eine Photoresistmaske 5 auf dem metallischen Grundkörper 1 zurückbleibt, die die Periode der zu erzeugenden
15 Oberflächenstruktur vorgibt (Fig. 4b). Diese Photoresistmaske 5 wird mit einer ätzselektiven Maske, im vorliegenden Fall aus Chrom, für einen anschließenden Plasmaätzprozess präpariert (Fig. 4c). Nach dem Lift-Off der Photoresiststruktur 5 bleibt die Ätzmaske 6 als
20 Negativbild der Resiststruktur auf dem Grundkörper 1 zurück (Fig. 4d). Durch Plasmaätzen oder reaktives Ionenätzen, beispielsweise mit SF_6 , wird die periodische Struktur in die Oberfläche des Grundkörpers 1 übertragen. Nach der Entfernung der Ätzmaske 6 liegt
25 ein herkömmlicher selektiver Metallemitter, bestehend aus dem metallischen Grundkörper 1 mit der darauf aufgetragenen metallischen Oberflächenstruktur 2 vor (Fig. 4e). Auf diese Oberflächenstruktur 2 wird schließlich durch Elektronenstrahlverdampfung eine
30 diffusionshemmende Beschichtung 3 aus HfO_2 ganzflächig aufgebracht, so dass sowohl die Erhebungen als auch die Vertiefungen der Oberflächenstruktur 2 bedeckt sind (Fig. 4f). Nach diesem Verfahrensschritt ist der

- 17 -

Herstellungsprozess für den erfindungsgemäßen Metall-emitter beendet, der eine Struktur aufweist, wie sie bereits in der Fig. 2 dargestellt wurde.

5 Fig. 5 zeigt ein Beispiel für eine derart
hergestellte Oberflächenstruktur eines Metallemitters,
die anschließend einer Temperatur von 1200°C für 186
Stunden im Vakuum ausgesetzt wurde. Die dünne aufge-
brachte Schicht 3 kristallisiert dabei aus und es
10 bildet sich eine Granulatstruktur. Nach dieser primären
Veränderung stellt sich jedoch ein stabiler Zustand
ein. Es findet keine feststellbare Zerstörung des
vorhandenen Oberflächenreliefs mehr statt. Lediglich
das beschichtete Material an den senkrechten Flanken
15 der Strukturlamellen wandert in die Strukturgräben
hinein und bildet dort die typische beobachtete
Granulatstruktur. Durch die Beibehaltung der Grund-
struktur der Oberfläche wird jedoch auch nach dieser
langen Betriebszeit noch immer die gewünschte Beein-
20 flussung des Emissionsspektrums erreicht.

Fig. 6 zeigt schließlich ein Beispiel eines
zweidimensional strukturierten Wolframemitters im
Originalzustand (in der linken Teilabbildung in
25 Draufsicht) und nach dem Beschichten mit einer 25 nm
dicken diffusionshemmenden Schicht 3 aus HfO₂ und einem
176 stündigen Glühen bei 1200°C im Vakuum. Auch hierbei
ist einerseits die gebildete Granulatstruktur der
Beschichtung 3 zu erkennen und andererseits, dass sich
30 die Oberflächenstruktur hierdurch nicht verändert hat.

Fig. 7 zeigt schließlich gemessene Reflexions-
spektren einer derartigen Struktur für TM- und TE-

Polarisation in ungetempertem Zustand, nach einer
Temperungszeit von 24 Stunden bei 1200°C sowie nach
einer Temperungszeit von 176 Stunden bei 1200°C im
Vergleich zu einem planen Referenzkörper. Aus der Figur
5 ist einerseits die deutliche Veränderung des
Reflexionsspektrums eines Metallemitters mit einer
mikrostrukturierten Oberfläche im Vergleich zu einer
planen Referenzprobe zu erkennen. Andererseits wird
durch diese Messung deutlich, dass sich die Emissions-
10 eigenschaften bzw. die Emissionsspektren des selektiven
Metallemitters auch nach der langen Temperungszeit
relativ zur planen Referenzprobe nur unwesentlich
ändern. Der hierbei vermessene Metallemitter weist
somit eine große Langzeitstabilität auf.

BEZUGSZEICHENLISTE

1	Metallischer Grundkörper
2	Metallische Oberflächenstruktur
2a	Zwischenräume bzw. Vertiefungen
2b	Erhebungen
3	Diffusionshemmende Beschichtung
4	Photoresistschicht
5	Photoresistmaske
6	Ätzselektive Maske

Patentansprüche

1. Metallemitter aus einem metallischen Grundkörper
(1) und einer metallischen Oberflächenstruktur (2)
mit Zwischenräumen (2a) in periodischer Anordnung,
5 der bei einer Aufheizung Strahlung mit einer durch
die Oberflächenstruktur (2) beeinflussten
Intensitätsverteilung über einen Wellenlängen-
bereich emittiert,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass in den Zwischenräumen (2a) der metallischen
Oberflächenstruktur (2) und/oder zwischen der
Oberflächenstruktur (2) und dem metallischen
Grundkörper (1) eine Beschichtung (3) aus einem
temperaturstabilen Material auf den Grundkörper
15 (1) aufgebracht ist, das bei einer Temperatur von
900° C eine Abdampfrate von weniger als 50 nm/Jahr
aufweist.
2. Metallemitter nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung (3) aus einem temperatur-
stabilen Material gebildet ist, das bei einer
Temperatur von 1000° C oder darüber eine Abdampf-
rate von weniger als 50 nm/Jahr aufweist.
- 25 3. Metallemitter nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die metallische Oberflächenstruktur (2)
direkt auf dem metallischen Grundkörper (1)
30 ausgebildet ist, so dass eine Struktur aus

- 21 -

Erhebungen (2b) und Vertiefungen vorliegt, bei der die Zwischenräume (2a) durch die Vertiefungen gebildet sind.

- 5 4. Metallemitter nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass auch die Erhebungen (2b) mit der Beschichtung
 (3) aus dem temperaturstabilen Material versehen
 sind.
- 10 5. Metallemitter nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Oberflächenstruktur (2) vollständig von
 der Beschichtung (3) umschlossen ist.
- 15 6. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung (3) aus einem dielektrischen
 oder halbleitenden Material gebildet ist.
- 20 7. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung (3) aus einem Material
 gebildet ist, das bei der Betriebstemperatur des
25 Metallemitters keine Verbindung mit dem metal-
 lischen Material des Grundkörpers (1) und der
 Oberflächenstruktur (2) eingeht.
- 30 8. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung (3) eine Schichtdicke von 20
 - 300 nm aufweist.

9. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass der metallische Grundkörper (1) und die
metallische Oberflächenstruktur (2) aus einem
5 Refraktärmetall, wie z.B. Wolfram, aus einem Stahl
oder aus Platin bestehen.
10. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Oberflächenstruktur (2) eine Struktur-
tiefe und/oder Periode von 0,1 bis 10 μm aufweist.
11. Metallemitter nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Beschichtung (3) aus einem Metalloxid,
Kohlenstoff, einem Carbid oder einem Borid
gebildet ist.
12. Metallemitter nach Anspruch 11,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung (3) aus CeO_2 , HfO_2 , ZrO_2 ,
 HfC , BC oder HfB gebildet ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Metallemitters,
25 bei dem ein metallischer Grundkörper (1) mit einer
metallischen Oberflächenstruktur (2) versehen
wird, die in periodischer Anordnung Zwischenräume
(2a) aufweist, so dass bei einer Aufheizung des
Metallemitters emittierte Strahlung eine durch die
30 Oberflächenstruktur (2) beeinflusste Intensitäts-
verteilung über einen Wellenlängenbereich
aufweist,
dadurch gekennzeichnet,

- 23 -

- dass in den Zwischenräumen (2a) der metallischen Oberflächenstruktur (2) und/oder zwischen der Oberflächenstruktur (2) und dem metallischen Grundkörper (1) eine Beschichtung (3) aus einem temperaturstabilen Material auf den Grundkörper (1) aufgebracht wird, das bei einer Temperatur von 900° C eine Abdampf-
rate von weniger als 50 nm/Jahr aufweist.
- 10 14. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung (3) aus einem temperatur-
stabilen Material aufgebracht wird, das bei einer
Temperatur von 1000° C oder darüber eine Abdampf-
rate von weniger als 50 nm/Jahr aufweist.
- 15 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
das Versehen des metallischen Grundkörpers (1) mit
einer metallischen Oberflächenstruktur (2) durch
direkte Strukturierung einer Oberfläche des
metallischen Grundkörpers (1) erfolgt, so dass
eine Struktur aus Erhebungen (2b) und Vertiefungen
entsteht, bei der die Zwischenräume (2a) durch die
Vertiefungen gebildet sind.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass auch die Erhebungen (2b) mit dem temperatur-
stabilen Material beschichtet werden.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,

- dass das Versehen des metallischen Grundkörpers
(1) mit einer metallischen Oberflächenstruktur (2)
durch ganzflächiges Aufbringen der Beschichtung
(3) aus dem temperaturstabilen Material auf den
5 Grundkörper (1), Aufbringen einer metallischen
Schicht auf die Beschichtung (3) und Struk-
turierung der metallischen Schicht zur Erzeugung
der Oberflächenstruktur (2) erfolgt.
- 10 18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass auf die Oberflächenstruktur (2) eine Schicht
aus dem temperaturstabilen Material aufgebracht
wird, so dass die Oberflächenstruktur (2)
15 vollständig von der Beschichtung (3) umschlossen
ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Beschichtung (3) aus einem dielektrischen
oder halbleitenden Material gebildet wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Beschichtung (3) aus einem Material
gebildet wird, das bei der Betriebstemperatur des
Metallelektrodes keine Verbindung mit dem metal-
lischen Material des Grundkörpers (1) und der
Oberflächenstruktur (2) eingeht.
- 30 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,

- 25 -

dass die Beschichtung (3) mit einer Schichtdicke von 20 - 300 nm aufgebracht wird.

- 5 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenstruktur (2) mit einer
Strukturtiefe und/oder Periode von 0,1 bis 10 μm
erzeugt wird.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung (3) aus einem Metalloxid,
Kohlenstoff, einem Carbid oder einem Borid
gebildet wird.
- 15 24. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung (3) aus CeO_2 , HfO_2 , ZrO_2 ,
 HfC , BC oder HfB gebildet wird.

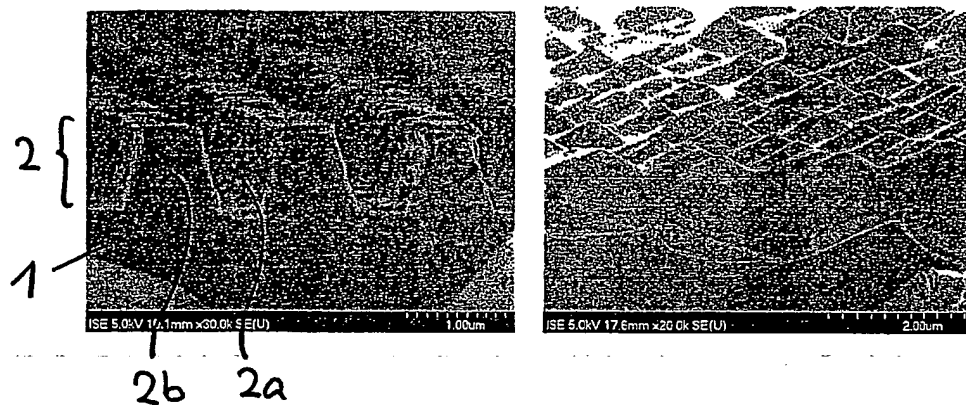


Fig. 1



Fig. 2

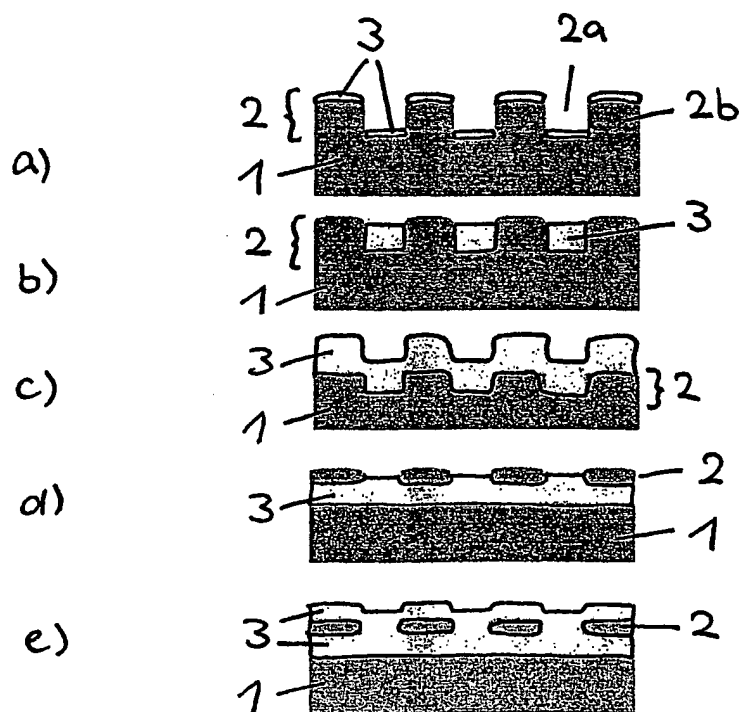
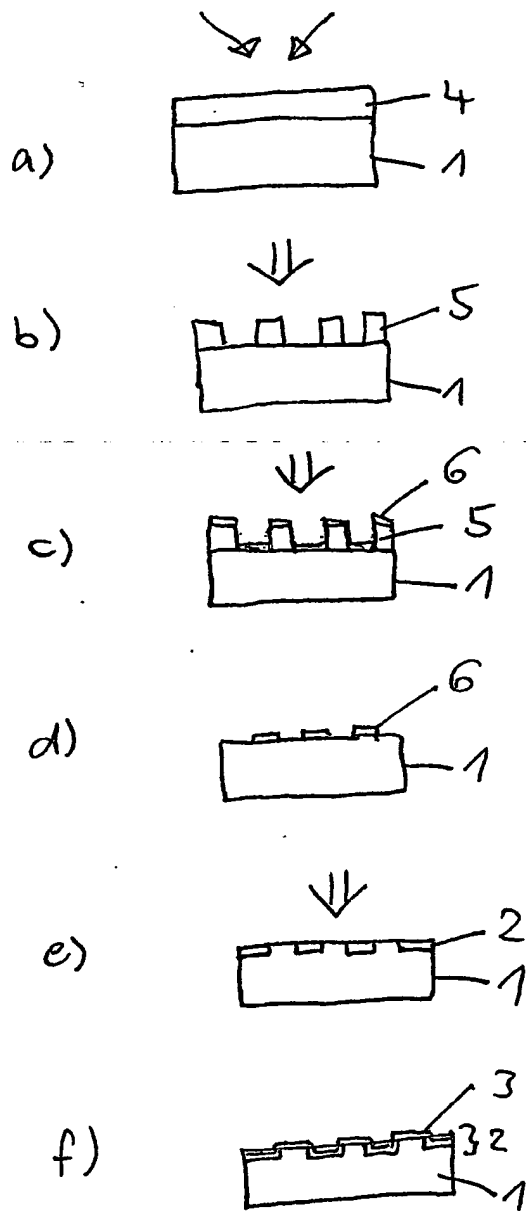
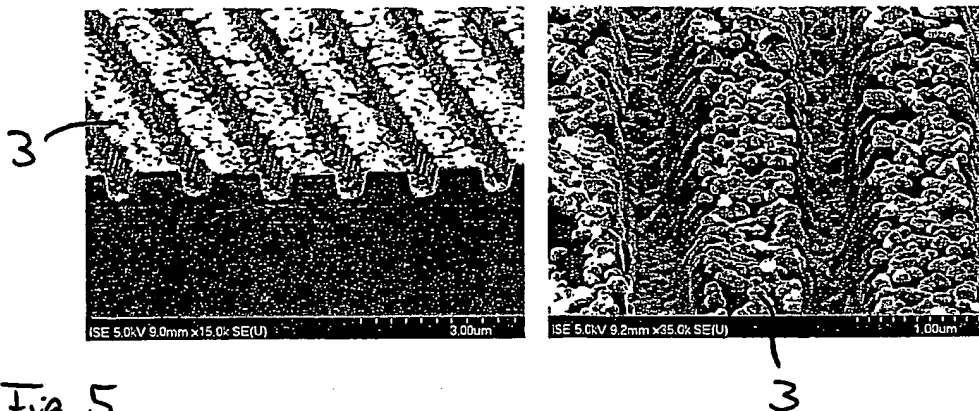
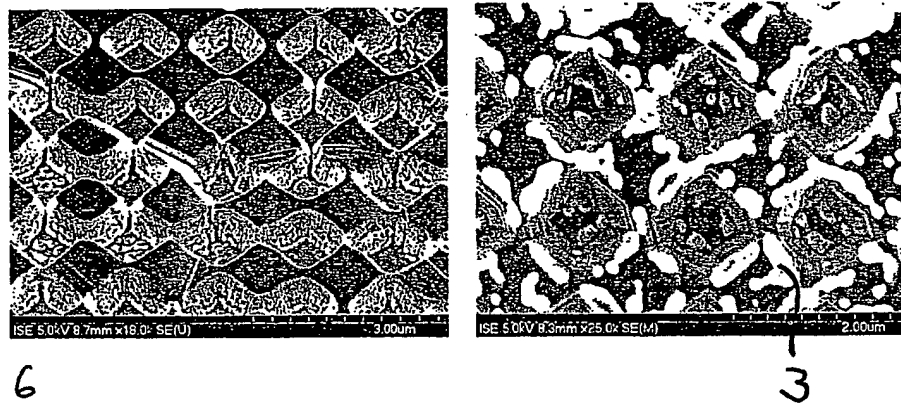
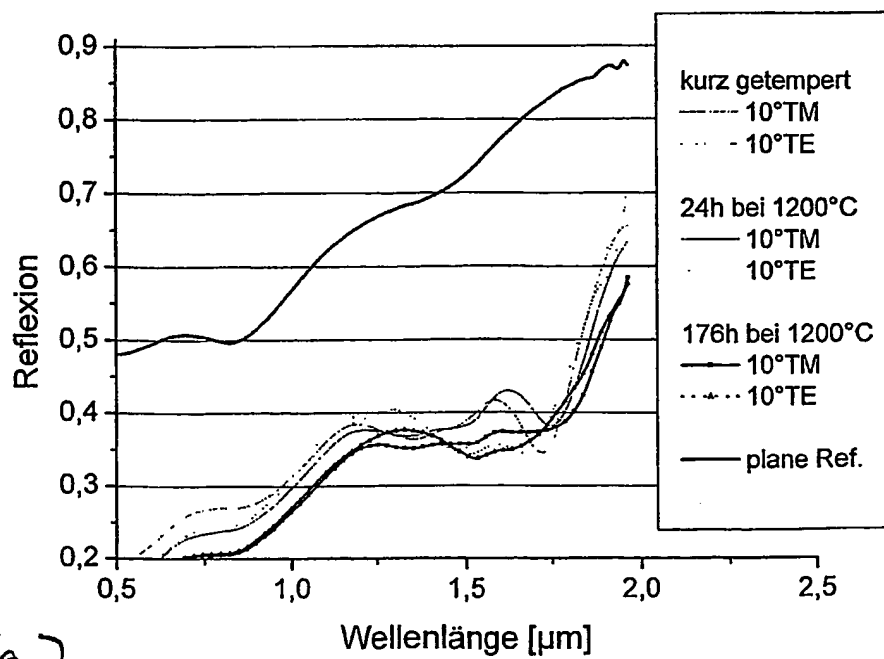


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5Fig. 6Fig. 7